



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : <b>C07D 251/70, A01N 43/68</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 93/10105</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>27. Mai 1993 (27.05.93)</b></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP92/02249</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>29. September 1992 (29.09.92)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>P 41 38 089.4      19. November 1991 (19.11.91) DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>CG-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Billbrookdeich 157, D-2000 Hamburg 74 (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : <b>LESMANN, Jörg [DE/DE]; Fockenweide 33, D-2050 Hamburg 80 (DE). SCHÄFER, Hermann, Georg [DE/DE]; Hikeberg 18, D-2000 Hamburg 70 (DE).</b></p> <p>(74) Anwälte: <b>DELFS, Klaus usw. ; Glawe, Delfs, Moll &amp; Parker, Liebherrstraße 20, D-8000 München 26 (DE).</b></p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, BG, BR, CA, CS, FI, HU, JP, KR, NO, PL, RO, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).</b></p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: <b>1,3,5-TRIAZINE-2,4,6-TRIS-ALKYLAMINOCARBOXYLIC ACID AMINOESTERS, BIOCIDAL AGENTS CONTAINING SUCH ESTERS, AND METHODS OF PREPARING THEM</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>1,3,5-TRIAZIN-2,4,6-TRIS-ALKYLAMINOCARBONSÄUREAMINOESTER, DIESE ENTHALTENDE BIOZIDE MITTEL SOWIE VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns 1,3,5-triazine-2,4,6-tris-alkylaminocarboxylic acid aminoesters of the general formula (I): 1,3,5-triazine-2,4,6-tris-[NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-O-R<sup>1</sup>] in which R<sup>1</sup> is an alkanolamine group. Such compounds can be used as biocidal or biostatic agents in aqueous systems, in particular in lubricating coolants.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäureaminoester der allgemeinen Formel (I): 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris[NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-O-R<sup>1</sup>], in der R<sup>1</sup> den Rest eines Alkanolamins bedeutet, können als biozide bzw. biostatische Verbindungen in wasserhaltigen Systemen, insbesondere in Kühlschmierstoffen, eingesetzt werden.</p>		

**BEST AVAILABLE COPY**

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich  
 AU Australien  
 BB Barbados  
 BE Belgien  
 BF Burkina Faso  
 BG Bulgarien  
 BJ Benin  
 BR Brasilien  
 CA Kanada  
 CF Zentrale Afrikanische Republik  
 CG Kongo  
 CH Schweiz  
 CI Côte d'Ivoire  
 CM Kamerun  
 CS Tschechoslowakei  
 CZ Tschechischen Republik  
 DE Deutschland  
 DK Dänemark  
 ES Spanien  
 FI Finnland

FR Frankreich  
 GA Gabon  
 GB Vereinigtes Königreich  
 GN Guinea  
 GR Griechenland  
 HU Ungarn  
 IE Irland  
 IT Italien  
 JP Japan  
 KP Demokratische Volksrepublik Korea  
 KR Republik Korea  
 KZ Kasachstan  
 LJ Liechtenstein  
 LK Sri Lanka  
 LU Luxemburg  
 MC Monaco  
 MG Madagaskar  
 ML Mali  
 MN Mongolei

MR Mauritien  
 MW Malawi  
 NL Niederlande  
 NO Norwegen  
 NZ Neuseeland  
 PL Polen  
 PT Portugal  
 RO Rumänien  
 RU Russische Föderation  
 SD Sudan  
 SE Schweden  
 SK Slowakischen Republik  
 SN Senegal  
 SU Soviet Union  
 TD Tschad  
 TG Togo  
 UA Ukraine  
 US Vereinigte Staaten von Amerika  
 VN Vietnam

1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäureaminoester, diese enthaltende biozide Mittel sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

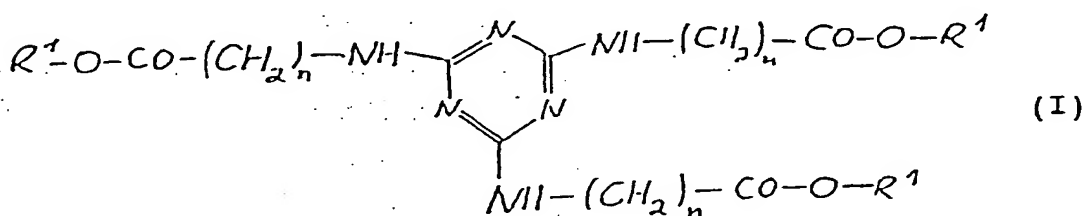
Die Erfindung betrifft 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäureaminoester, diese enthaltende biozide bzw. biostatische Mittel und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die vorgenannten Verbindungen werden im folgenden als "Aminoester der Erfindung" bezeichnet.

Die den Aminoestern der Erfindung zugrundeliegenden Triazin-tricarbonsäuren, d.h. die 2,4,6-Tris(omega'-carboxyalkylamino)-1,3,5-triazine, im folgenden 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren genannt, sind in J. Prakt. Chemie, 23 (1963), S. 173 bis 185, sowie in der EP-B 0 046 139 beschrieben. Die EP-B 0 046 139 betrifft weiterhin die Verwendung der genannten Triazintricarbonsäuren sowie deren Alkalimetall-, Mono-, Di- oder Triethanolammonium-Salze als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen. Die EP-B 0 046 139 beschreibt weiterhin die Mono-, Di- und Triethanolammoniumsalze dieser Triazintricarbonsäuren, die als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen eingesetzt werden können; eine analoge Anwendung dieser Verbindungen in wässrigen Systemen, z.B. Kühlflüssigkeiten, Kühlschmierstoffen, Anstrichstoffen oder Reinigern, ist in der EP-A 0 262 086 offenbart.

Wäßrigen Systemen der vorgenannten Art müssen zur Verhinderung eines Befalls mit Bakterien, Hefen und/oder Pilzen biozide bzw. biostatistische Mittel zugesetzt werden. Als hierfür geeignete Mittel wurden bisher halogenhaltige Verbindungen sowie z.B. Borsäure und Umsetzungsprodukte von Borsäure mit Alkanolaminen verwendet, siehe Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 8, Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 653-655. In anderen Fällen wurden Formaldehyd oder Formaldehyd-Derivate als Biozid zugesetzt. Halogenhaltige Verbindungen, Borsäure und Borsäurederivate sowie Formaldehyd und dessen Derivate sind jedoch aus verschiedenen Gründen unerwünscht. Daher besteht ein zunehmender Bedarf an bioziden Mitteln zur Verwendung in wasserhaltigen Systemen, die frei von halogenhaltigen Verbindungen, Formaldehyd, Formaldehyd-Derivaten, Borsäure oder Borsäurederivaten sind.

Es wurde nun gefunden, daß die Aminoester der Erfindung bei ihrem Einsatz in wäßrigen Systemen der vorgenannten Art bereits in geringen Konzentrationen ausgezeichnete biozide bzw. biostatische Eigenschaften entfalten.

Demgemäß betrifft die Erfindung 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäureaminoester der allgemeinen Formel



in der

n eine Zahl im Bereich von 4 bis 11 bedeutet und

R<sup>1</sup> einen Rest eines Alkanolamins der allgemeinen Formel



in der

mindestens eine der Gruppen  $R^2$

- a) eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,
- b) eine Hydroxyalkyl-oxyalkylengruppe mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen oder
- c) eine Dihydroxyalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen

und, wenn weniger als drei der Gruppen  $R^2$  die vorstehende Bedeutung aufweisen, die übrigen Gruppen  $R^2$  Wasserstoff sind, bedeutet.

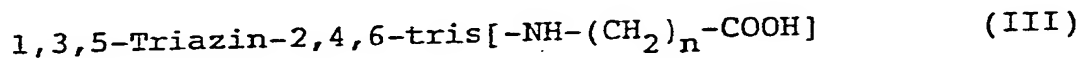
Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Aminoester der allgemeinen Formel I, in der n die Zahl 5 bedeutet.

Die Alkanolamine der allgemeinen Formel II weisen primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- und freie Hydroxylgruppen auf. Bei der Umsetzung von primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisenden Alkanolaminen mit Carbonsäuren können sowohl Amide als auch Ester entstehen, die miteinander im Gleichgewicht stehen, siehe "Surfactants in Consumer Products", Hrsg. J. Falbe, Springer-Verlag, Heidelberg 1987, S. 96. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Umsetzungsprodukte von 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren mit Alkanolaminen zu Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der  $R^1$  der Rest eines Alkanolamins der allgemeinen Formel II ist, hier nur als Aminoester dargestellt. Es ist für den Fachmann aber ohne weiteres ersichtlich, daß unter die so definierten 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylcarbonsäurederivate auch die entsprechenden Alkanolamide fallen.

Typische Beispiele für Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die die Gruppe  $R^2$  bilden können, sind

2-Hydroxyethyl-, 1-Methyl-2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 2-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl- und 2-Methyl-2-hydroxypropylgruppen; für Hydroxyalkyl-oxyalkylengruppen mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem Hydroxyalkyl- und Oxyalkylenrest, Hydroxyethyl-oxyethylen-, Hydroxypropyl-oxyethylen-, Hydroxyethyl-diethylenoxy-, Hydroxyethyl-oxypropylen- und Hydroxypropyl-oxypropylengruppen und für Dihydroxyalkylgruppen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen 2,3-Dihydroxypropyl-, 3,4-Dihydroxybutyl-, 1,3-Dihydroxypropyl- und 1,3-Dihydroxy-2-methyl- oder -ethyl-propylgruppen; weiterhin auch Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und Hydroxybutyl-oxybutylengruppen.

Verbindungen der allgemeinen Formel I, bei denen  $R^1$  einen Rest eines Alkanolamins der allgemeinen Formel II bedeutet, sind durch Umsetzung von 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der n wie oben definiert ist,

mit Alkanolaminen der allgemeinen Formel II nach an sich bekannten Verfahren erhältlich.

Für viele Anwendungszwecke ist es nicht erforderlich, daß die Aminoester der Erfindung in Substanz isoliert werden. Es reicht vielmehr aus, wenn man die Aminoester der Erfindung "in situ", z.B. in einem Überschuß der Alkanolamine der allgemeinen Formel II, herstellt und gegebenenfalls den Überschuß der Alkanolamine mit geeigneten Säuren, die den angestrebten Verwendungszweck nicht stören oder unter Umständen sogar fördern, neutralisiert.

Bevorzugt ist daher die Umsetzung mit einem, bezogen auf die 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren, molaren Überschuß der Alkanolamine. Der nicht umgesetzte Teil der

Alkanolamine kann zur Einstellung eines pH-Wertes von 4,5 bis 9,5 mit organischen Säuren, ausgewählt aus der von geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen gebildeten Gruppe, umgesetzt werden. Beispiele für die genannten Fettsäuren sind Pentansäure, Hexansäure, Heptansäure, Octansäure, Nonansäure, Decansäure, Undecansäure, Dodecansäure, Tridecansäure, Tetradecansäure, Pentadecansäure, Hexadecansäure, Heptadecansäure, Octadecansäure, Nonadecansäure, Eicosansäure, Heneicosansäure, Docosansäure, 10-Undecensäure, 9c-Dodecensäure, 9c-Tetradecensäure, 9c-Hexadecensäure, 6c-Octadecensäure, 6t-Octadecensäure, 9c-Octadecensäure, 9t-Octadecensäure, 9c,12c-Octadecadiensäure, 9t,12t-Octadecadiensäure, 9c,12c,15c-Octadecatriensäure, 9c,11t,13t-Octadecatriensäure, 9c-Eicosensäure, 5,8,11,14-Eicosatetraensäure, 13c-Docosensäure, 13t-Docosensäure, 4,8,12,15,19-Docosapentaensäure, 12-Hydroxy-Octadecansäure und 12-Hydroxy-9c-octadecensäure, wobei c eine cis-Doppelbindung und t eine trans-Doppelbindung anzeigt, sowie technische Gemische derselben. Besonders geeignet sind weiterhin Fettsäuren bzw. Fettsäuregemische, die aus nachwachsenden Rohstoffen, insbesondere pflanzlichen und/oder tierischen Fetten und Ölen, erhältlich sind, z.B. Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Ricinol-, Linol-, Eruca- und Behensäure.

Bevorzugt wird der nicht umgesetzte Teil der Alkanolamine mit geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 5 bis 11 Kohlenstoffatomen umgesetzt. Wenn man auf diese Weise keine stabilen Lösungen oder Emulsionen erhält, können zur Einstellung der gewünschten Hydrophil/Hydrophob-Balance zusätzlich geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen verwendet werden.

Bevorzugt sind solche Aminoester der allgemeinen Formel I, die keine sekundären oder tertiären Aminofunktionen enthalten. Sekundäre Alkanolamine können mit Nitriten unerwünscht,

stabile Nitrosamine bilden. Tertiäre Alkanolamine können unter Umständen durch Dealkylierung sekundäre Alkanolamine bilden. Dagegen bilden primäre Alkanolamine in der Regel keine stabilen Nitrosamine, sondern dienen vielmehr wegen des schnellen Zerfalls der intermediär gebildeten Nitrosamine als Abfänger für Nitritionen. Wenn man dennoch von sekundären Alkanolaminen abgeleitete Aminoester der allgemeinen Formel I einsetzen will, ist die Verwendung eines Gemisches von von primären und sekundären Alkanolaminen abgeleiteten Verbindungen bevorzugt, da dann die Bildung der instabilen primären Nitrosamine schneller erfolgt als die der sekundären Nitrosamine.

Somit betrifft die Erfindung gemäß einem weiteren Aspekt Aminoester der allgemeinen Formel I, die frei von sekundären oder tertiären Aminofunktionen sind und somit keine stabilen Nitrosoverbindungen bilden können bzw. die bei gleichzeitiger Anwesenheit der analogen sekundäre oder tertiäre Aminofunktionen enthaltenden Verbindungen der allgemeinen Formel I die Ausbildung stabiler Nitrosoverbindungen verhindern.

Mit dem Verfahren der Erfindung können auch biozide bzw. biostatische Gemische von Monocarbonsäurealkanolamiden und Aminoestern der allgemeinen Formel I sowie ggf. Alkanolammoniumsalzen der Monocarbonsäuren und/oder der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren hergestellt werden.

Die vorgenannten bioziden bzw. biostatischen Gemische können durch Vermischung der Einzelkomponenten hergestellt werden. Zweckmäßigerweise werden sie jedoch hergestellt, in dem man die Alkanolamide in situ aus den Monocarbonsäuren und den 1,3,5-Triazin-tris-alkylaminocarbonsäuren der allgemeinen Formel III, in der n wie oben definiert ist, mit Alkanolaminen der allgemeinen Formel II, in der  $R^2$  wie oben definiert ist, vorzugsweise in einem Überschuß der Alkanolamine, herstellt.

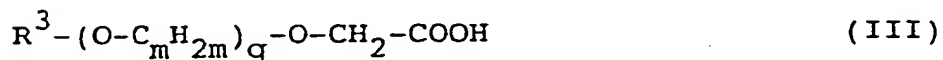
Vorzugsweise werden primäre Alkanolamine oder Gemische aus primären und sekundären Alkanolaminen verwendet.

Bevorzugt werden pro Mol der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren 10 bis 50 Mol, insbesondere 10 bis 30 Mol, der Alkanolamine der allgemeinen Formel II und 0,5 bis 5 Mol der Monocarbonsäuren umgesetzt.

Die Herstellung der Aminoester der Erfindung erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 180, insbesondere 130 bis 180°C.

Als Monocarbonsäuren werden bevorzugt geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigten Fettsäuren mit 3 bis 22, insbesondere 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, verwendet, die in einer ersten Stufe mit den Alkanolaminen zu den entsprechenden Aminoestern bzw. Alkanolamiden umgesetzt werden, gefolgt von einer Zugabe und Umsetzung der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren mit dem vorhandenen Überschuß an Alkanolaminen zu den Aminoestern der Erfindung in einer zweiten Stufe. Diese Umsetzung kann auch in einer anderen Reihenfolge oder in einer einzigen Stufe durchgeführt werden, wobei dann aber unter Umständen weniger ausgeprägte biozide bzw. biostatische Eigenschaften des Gemisches erhalten werden.

Weiterhin werden als Monocarbonsäuren bevorzugt Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der

$R^3$  eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen,

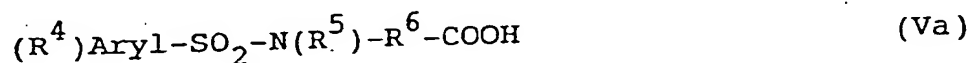
$m$  die Zahl 2 und/oder 3 und

$q$  eine Zahl im Bereich von 0 bis 100, vorzugsweise von 0

bis 20, bedeuten,

verwendet. Die Umsetzung kann hier in beliebiger Reihenfolge, aber auch in einer einzigen Stufe erfolgen.

Ebenso werden als Monocarbonsäuren bevorzugt Arylsulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der

$R^4$  Wasserstoff oder eine Methyl- oder Ethylgruppe oder mehrere,  $R^5$  Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, beta-Cyanoethyl- oder Hydroxymethylgruppe,  $R^6$  eine Alkylengruppe mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und Aryl einen Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracenylrest bedeuten, Alkylsulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der  $R^7$  eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $R^8$  Wasserstoff oder die Gruppe  $\text{-CH}_2\text{-COOH}$  bedeuten,

und/oder Halbester bzw. Halbamide der allgemeinen Formel Vc



in der

$R^9$  der Rest eines Alkanolamins der allgemeinen Formel II und

$R^{10}$  ein o-Phenylen-, Vinyl- oder 1,2-Ethylenrest ist,

verwendet. Auch hier kann die Umsetzung in beliebiger Reihenfolge, aber auch in einer einzigen Stufe durchgeführt werden.

Es konnte noch nicht festgestellt werden, ob die Sulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel Va oder Vb mit den Alkanolaminen der allgemeinen Formel II zu Sulfonamidocarbonsäureaminoalkylestern, zu Sulfonamidocarbonsäurealkanolamiden oder zu Gemischen derselben umgesetzt werden. Diese Umsetzungsprodukte werden hier der Einfachheit halber immer als Alkanolamide bezeichnet. Die vorgenannten Sulfonamidocarbonsäuren sind z.B. aus der DE-C 28 40 112 und der DE-A 33 04 164 bekannt.

Anschließend kann dann in dem erhaltenen Reaktionsgemisch enthaltenes, überschüssiges Alkanolamin zur Einstellung eines pH-Wertes im Bereich von 4,5 bis 9,5 mit Fettsäuren mit 3 bis 22, vorzugsweise 3 bis 11 Kohlenstoffatomen, Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel IV, in der  $R^3$ , m und q wie oben definiert sind, und/oder Aryl- bzw. Alkylsulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel Va bzw. Vb, in denen  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  wie oben definiert sind, umgesetzt werden.

Es ist bevorzugt, alle Umsetzungen so durchzuführen, daß man das Reaktionsgemisch durchgehend flüssig hält. Man erreicht dies z.B. mit dem bevorzugten, großen Überschuß an Alkanolaminen.

Schließlich können dem Reaktionsgemisch nach der Umsetzung noch die weiter unten beschriebenen Fungizide, vorzugsweise in einer Menge von 1 Gewichtsteil Fungizide auf 10 bis 100 Gewichtsteile der in dem bioziden bzw. biostatischen Gemisch enthaltenen Aminoester der allgemeinen Formel I, in der  $R^1$  und n wie oben definiert sind, zugesetzt werden.

Ein nach der vorstehend erläuterten Umsetzung vorhandener Überschuß an Alkanolaminen wird, wie oben angegeben, zur Einstellung eines geeigneten pH-Bereichs und unter Bildung weiterer Anteile an Alkanolamiden bzw. Alkanolammoniumsalzen vollständig oder teilweise neutralisiert.

Beispiele für geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen sind Propansäure, die o.g. Fettsäuren mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie technische Gemische derselben. Die Umsetzungsprodukte der Alkanolamine mit den Monocarbonsäuren können weiterhin in den wasserhaltigen Systemen als Korrosionsschutzmittel dienen.

Bevorzugte Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Alkanolamine der allgemeinen Formel II, in der  $R^2$  wie oben definiert ist, sind Mono-, Di- und Triethanolamin, Mono-, Di- und Tripropanolamin, Mono-, Di- und Triisopropanolamin, 2-Amino-1-butanol, 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol und 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol; wie bereits erwähnt, sind Alkanolamine mit primären Aminogruppen bzw. Gemische derselben mit Alkanolaminen mit sekundären Aminogruppen besonders bevorzugt.

Bevorzugt sind weiterhin auch sekundäre Alkanolamine, die neben einer einzigen Hydroxyalkyl-, Hydroxyalkyl-oxyalkylen- oder Dihydroxyalkylgruppe gemäß den oben für  $R^2$  angegebenen Definitionen mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, Pentyl, Cyclopentyl, Hexyl oder Cyclohexyl substituiert sind.

Derartige sekundäre Monoalkanol-monoalkylamine sind handelsüblich; typische Vertreter sind Methyl-hydroxyethyl-amin, n-Butyl-hydroxyethylamin und Cyclohexyl-hydroxyethyl-amin sowie die entsprechend substituierten Hydroxypropylderivate. Die von diesen Monoalkanolmonoalkylaminen abgeleiteten Verbindungen der allgemeinen Formel I weisen zum Teil ausgeprägte fungizide Eigenschaften auf, die die Zugabe anderer Fungizide zur Verbesserung der biostatistischen Eigenschaften überflüssig machen.

Beispiele für Alkylengruppen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, die den Rest  $R^6$  bilden können, sind Butylen-, Pentylen-,

Hexylen-, 2-Methyl-propylen-, 2-Methyl-butylen-, 3-Methyl-butylen-, 2,2-Dimethylpropylen- und 2,2-Dimethyl-butylengruppen.

Beispiele für Alkylgruppen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, die den Rest  $R^7$  bilden können, sind die Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosyl-, Heneicosyl- und Docosylgruppe.

Die biozide bzw. biostatische Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Aminoester der allgemeinen Formel I erstreckt sich auf Bakterien, <sup>YEAST</sup> Hefen und <sup>FUNGI</sup> Pilze. Dabei sind die Grenzen zwischen einer bioziden und einer biostatistischen Wirkung fließend. Abhängig von der verwendeten Menge und der Einwirkungsdauer überwiegt entweder die biozide (<sup>GERM</sup> keimabtötende) oder die biostatische (<sup>GROWTH</sup> <sup>INHIBITING</sup> wachstumshemmende) Wirkung. Verwendet man zusätzlich zu den Aminoestern der Erfindung noch ein Fungizid, treten synergistische Effekte auf, d.h. die Wirkungen verstärken sich gegenseitig. Beispiele für Fungizide sind Pyrithion und dessen Derivate, N-Alkyl- oder N-Aryl-, insbesondere N-Cyclohexyl-, Diazeniumdioxidsalze, z.B. mit Kalium, Aluminium, Zinn oder Kupfer, als Metallkomponente (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, Verlag Chemie, Weinheim 1979, S. 369), Phenole, Kresole, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und dessen Derivate sowie 2-Methyl- und 2-Octyl-4-isothiazolin-3-on, wobei halogenfreie Verbindungen bevorzugt sind. Weiterhin werden bevorzugt Fungizide eingesetzt, die wasserlöslich und alkalistabil sind.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Fungizide Pyrithion oder Derivate desselben und/oder N-Alkyl- oder N-Aryl-, insbesondere N-Cyclohexyl-, Diazeniumdioxidsalze, z.B. mit Kalium, Aluminium, Zinn oder Kupfer, als Metallkomponente verwendet. Pyrithion ist die Kurzbezeichnung für 2-Pyridinthiol-1-oxid, das mit 1-Hydroxy-2-pyridinithion im tautomeren Gleichgewicht steht. Als Derivate des Pyrithions kommen die Ammonium-, Natrium-, Magnesium- und

Zinksalze sowie 2,2'-Dithiobis(pyridin-1,1'-dioxid), das Disulfid des Pyrithions, in Frage. Das Anion des Pyrithions ist unter Umständen mit Schwermetallen fällbar. Dagegen weisen die o.g. N-Alkyl- bzw. N-Aryl-diazeniumdioxidsalze neben fungiziden Eigenschaften auch komplexierende Eigenschaften auf. Daher wird bevorzugt ein Gemisch von Pyrithion bzw. dessen Derivaten und den o.g. N-Alkyldiazeniumdioxidsalzen verwendet. Es können aber auch nur Pyrithion oder Derivate desselben eingesetzt werden, wobei die fungizide Wirkung in Abwesenheit signifikanter Mengen an Schwermetallen erhalten bleibt. Da Kombinationen der genannten Fungizide mit den erfindungsgemäßen Aminoestern synergistische Effekte aufweisen, reichen sehr geringe Mengen derselben für die erfindungsgemäße Verwendung in wasserhaltigen Systemen aus.

Die erfindungsgemäß herstellbaren wasserhaltigen Systeme enthalten 0,05 bis 0,40 Gew.-% der Aminoester der allgemeinen Formel I und 0,0001 bis 0,2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,1, insbesondere 0,001 bis 0,02 Gew.-% Fungizide, bezogen auf die Gesamtformulierung.

Es sind Verwendungen in nahezu beliebigen wäßrigen bzw. wasserhaltigen Systemen möglich, z.B. in Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Kühlmitteln für Kühlkreisläufe, Reinigern, Hydraulikflüssigkeiten, Kosmetika und Anstrichstoffen. Bei der Verwendung in Kosmetika werden diese bevorzugt nach dem oben beschriebenen Verfahren auf einen pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 7,0 eingestellt. Kühlschmierstoffe werden dagegen bevorzugt auf einen pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 9,5 eingestellt.

Die Aminoester der allgemeinen Formel I werden insbesondere in Kühlschmierstoffen verwendet.

Kuschmierstoffe sind wäßrige Flüssigkeiten, die z.B. beim  
 DRILLING GRINDING MILLING TURNING CUTTING SAWING BRADING  
 Bohren, Mahlen, Fräsen, Drehen, Schneiden, Sägen, Schleifen,  
 THREAD CUTTING  
 Gewindeschneiden oder beim Walzen oder Ziehen von Metallen zum

Kühlen und Schmieren verwendet werden. Diese können nach dem Mineralölanteil in drei Gruppen eingeteilt werden:

- a) synthetische Kühlschmierstoffe, die mineralölfrei sind,
- b) halbsynthetische Kühlschmierstoffe, die ca. 10 bis 60 Gew.-% Mineralöl enthalten und
- c) Kühlschmierstoffe, die ca. 60 bis 80 % Mineralöl enthalten.

Die Kühlschmierstoffe können weiterhin Polyglykole enthalten. Anstelle von Mineralölen können auch natürliche oder synthetische Fettsäureester, z.B. Rüböl oder Esteröle, verwendet werden.

Allen drei Typen von Kühlschmierstoffen können weitere Additive wie Korrosionsinhibitoren, Kupfer-Passivatoren, Antiverschleißmittel, Emulgatoren, Trägerstoffe, Fällungsmittel, Sauerstoffabfänger, Komplexmierungsmittel oder schaumverhütende Mittel zugesetzt sein.

Beispiele für Korrosionsinhibitoren sind organische Säuren, deren Salze und Ester, z.B. Benzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, Dinatriumsebacat, Triethanolamin-laurat, Isononansäure, das Triethanolaminsalz von p-Toluolsulfonamidocaprinsäure, Natrium-N-lauroylsarcosinat oder Nonylphenoxyessigsäure oder Polycarbonsäuren; stickstoffhaltige Substanzen, z.B. Fettsäurealkanamide, Imidazoline, Oxazoline, Triazole, Triethanolamin, Fettamine, N-Acylsarkosine, oder anorganische Nitrite oder Nitrate; phosphorhaltige Substanzen, z.B. Aminphosphate, Phosphonsäuren, Phosphonate, Phosphonocarbonsäuren, Phosphinocarbonsäuren, oder anorganische Phosphate wie  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , und schwefelhaltige Substanzen, z.B. Salze von Petroleumsulfonaten oder Alkylbenzolsulfonaten, oder heterocyclische Verbindungen, die im Ring ein Schwefelatom oder mehrere enthalten.

Als Kupfer-Passivatoren können z.B. Benztriazole, Methylen-bis-benztriazole wie Natrium-2-mercaptobenztriazol, Thiadiazole, z.B. 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol-Derivate, oder Tolyltriazole dienen.

Antiverschleißmittel können AW(Anti-Wear)- oder EP(Extreme-Pressure)-Additive sein, z.B. Schwefel, Phosphor oder Halogen enthaltende Substanzen, wie sulfurierte Fette und Olefine, Tritolylphosphat, Mono- und Diester der Phosphorsäure, Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Polyhydroxyverbindungen, die gegebenenfalls partiell mit Fettsäuren verestert sind, Chlorparaffine oder ethoxylierte Phosphat-ester, wobei chlorfreie Verbindungen bevorzugt sind.

Beispiele für Emulgatoren sind Ethercarbonsäuren, Fettsäurealkanolamide, Natrium-Petroleumsulfonate, Mono- oder Diester oder -ether von Polyethylen-, Polypropylen- oder gemischten Polyethylen/Polypropylenglykolen oder Fettsäureseifen.

Als Trägerstoffe können z.B. Poly(meth)acrylsäure und seine Salze, hydrolysiertes Polyacrylnitril, Polyacrylamid und dessen Copolymere, Ligninsulfonsäure und deren Salze, Stärke und Stärkederivate, Cellulose, Alkylphosphonsäuren, 1-Aminoalkyl-1,1-diphosphonsäuren und ihre Salze, Polymaleinsäuren und andere Polycarbonsäuren, Esteröle, natürliche oder synthetische Fettsäureester, z.B. Rüböl, oder Alkaliphosphate verwendet werden.

Beispiele für Fällungsmittel sind Alkaliphosphate oder Alkalicarbonate.

Beispiele für Sauerstoffabfänger sind Alkalisulfate, Morpholin und Hydrazin.

Die erfindungsgemäßen Aminoester der allgemeinen Formel I weisen selbst komplexierende Eigenschaften auf. Es können aber auch weitere Komplexierungsmittel, z.B. Phosphonsäurederivate,

Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamin-tetraessigsäure und deren Salze, zugesetzt werden. Im übrigen weisen auch die gegebenenfalls als Fungizide einzusetzenden N-Alkyl-bzw. N-Aryldiazoniumdioxidsalze komplexierende Eigenschaften auf, worauf bereits hingewiesen wurde.

Beispiele für schaumverhütende Mittel sind Distearylsebacinsäurediamid, Distearyladipinsäurediamid oder Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Additionsprodukte solcher Amide, Fettalkohole und deren Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Additionsprodukte, natürliche und synthetische Wachse, Silikonverbindungen, Kieselsäurederivate und pyrogenes Siliciumdioxid.

Typische Kühlschmierstoffe im Sinne der Erfindung sind z.B. solche, die

- a) Aminoester der allgemeinen Formel I,
- b) Fungizide,
- c) Wasser,
- d) gegebenenfalls Mineralöl,
- e) gegebenenfalls Emulgatoren und/oder weitere Hilfsstoffe,
- f) gegebenenfalls Korrosionsinhibitoren,

enthalten, wobei die Aminoester in einer Menge von 0,05 bis 0,40 Gew.-% und die Fungizide in einer Menge von 0,0001 bis 0,2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,1, insbesondere 0,001 bis 0,02 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Kühlschmierstoffs, enthalten sind.

Besonders vorteilhaft sind Kühlschmierstoffe, die als Emulgatoren und/oder weitere Hilfsstoffe

- a) Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel IV, in der  $R^3$ , m und q wie oben definiert sind, in Form ihrer Alkanolamide und/oder Alkanolammoniumsalze mit Alkanolaminen der allgemeinen Formel II, in der  $R^2$  wie oben definiert ist,
- b) Fettsäurealkanolamide auf der Basis geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und Aminen der allgemeinen Formel II,
- c) Aryl- bzw. Alkylsulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel Va bzw. Vb, in denen  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  wie oben definiert sind, in Form ihrer Alkanolamide und/oder Alkanolammoniumsalze mit Alkanolaminen der allgemeinen Formel II, in der  $R^2$  wie oben definiert ist,
- d) geradkettige oder verzweigte, ungesättigte oder gesättigte Carbonsäuren mit 5 bis 22, vorzugsweise 5 bis 11, Kohlenstoffatomen zur Einstellung eines pH-Wertes im Bereich von 7,5 bis 9,5, oder
- e) geradkettige oder verzweigte Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen

enthalten.

Weitere besonders vorteilhafte Kühlschmierstoffe enthalten als Fungizide Pyrithion oder Derivate desselben und/oder N-Alkyldiazeniumdioxidsalze.

Die Kühlschmierstoffe können durch Zusammenmischen der Einzelkomponenten hergestellt werden. Falls die Kühlschmierstoffe einen Gehalt an Fettsäurealkanolamiden aufweisen sollen, ist es bevorzugt, die Aminoester der allgemeinen Formel I in der oben erläuterten Weise in Form ihrer Gemische mit den Fettsäurealkanolamiden herzustellen. Dieses Verfahren bietet zudem den Vorteil, daß ausschließlich flüssige Reaktionsgemische

erhalten werden, die ohne weitere Maßnahmen, z.B. eine Zerkleinerung oder Auflösung in geeigneten Lösemitteln, weiterverarbeitet werden können.

Die Erfindung wird im folgenden anhand besonders bevorzugter Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Die Beispiele 1 bis 12 zeigen die Herstellung von erfindungs-  
gemäß verwendeten Derivaten des 2,4,6-Tris(omega'-carboxypen-  
tylamino)-1,3,5-Triazins, im folgenden kurz Triazincarbonsäure  
genannt, das kommerziell erhältlich oder durch Umsetzung von  
Cyanursäurechlorid mit dem Natriumsalz der 6-Aminohexansäure  
gemäß EP-B 0 046 139 erhalten werden kann.

Die Triazincarbonensäure kann als handelsübliches Produkt oder in Form des handelsüblichen wasserhaltigen Produktes verwendet werden. In den folgenden Beispielen wurde ein ca. 50-Gew.% Wasser enthaltendes, festes Produkt eingesetzt.

## Beispiel 1

75 g (0,714 mol) Diethanolamin wurden mit 25 g (0,0267 mol) Triazincarbonsäure verrührt. Nach einer Reaktionszeit von mehreren Stunden bei 150 bis 160°C wurden 10 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 10 mg KOH/g.

Man erhielt 90 g einer klaren, mittelvviskosen Flüssigkeit.

## Beispiel 2

75 g (1,230 mol) Monoethanolamin wurden bei 60°C mit 25 g (0,0267 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 140 bis 143°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden wurden 18 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 12 mg KOH/g.

Man erhielt ein weißes, festes Produkt.

## Beispiel 3

863 g (9,697 mol; 31,5 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-Amino-1-butanol wurden bei 60°C mit 287 g (0,307 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 145°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden wurden 150 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 10 mg KOH/g.

Man erhielt 1000 g einer klaren, niedrigviskosen Flüssigkeit.

## Beispiel 4

375 g (3,571 mol; 26,7 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol wurden bei 60°C mit 125 g (0,134 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 145°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurden 73 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 7 mg KOH/g.

Man erhielt 427 g eines weißen, pastösen Produkts.

## Beispiel 5

228 g (2,171 mol; 7,1 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol und 627 g (7,045 mol; 23,1 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-Amino-1-butanol wurden bei 60°C mit 285 g (0,304 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 145°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurden 140 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 13 mg KOH/g.

Man erhielt 1000 g einer klaren, mittelviskosen Flüssigkeit.

## Beispiel 6

833 g (8,424 mol; 31,5 mol pro mol Triazincarbonsäure) AMP 90 wurden auf 60°C erwärmt, mit 250 g (0,267 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 140 bis 145°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden wurden 240 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 15 mg KOH/g.

Man erhielt 843 g eines fast klaren, hochviskosen Produkts.

## Beispiel 7

990 g (8,319 mol; 23,6 mol pro mol Triazincarbonsäure) AEPD wurden auf 60°C erwärmt, mit 330 g (0,353 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 140 bis 145°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurden 320 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 10 mg KOH/g.

Man erhielt 1000 g einer klaren, hochviskosen Flüssigkeit.

## Beispiel 8

375 g (5,000 mol; 37,4 mol pro mol Triazincarbonsäure) Monoisopropanolamin wurden auf 60°C erwärmt, mit 125 g (0,134 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 140°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurden 74 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 12 mg KOH/g.

Man erhielt 426 g einer klaren, niedrigviskosen Flüssigkeit.

## Beispiel 9

750 g (5,034 mol; 18,9 mol pro mol Triazincarbonsäure) Triethanolamin wurden auf 60°C erwärmt, mit 250 g (0,267 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 140 bis 145°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurden 130 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 6 mg KOH/g.

Man erhielt 870 g einer klaren, mittelviskosen Flüssigkeit.

## Beispiel 10

## 1. Stufe

130 g (1,238 mol; 4,8 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol und 370 g (4,157 mol; 16,2 mol pro mol Triazincarbonsäure) 2-Amino-1-butanol wurden mit 190 g (0,674 mol; 2,6 mol pro mol Triazincarbonsäure) Olein bei 145°C umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden wurden 12 g Wasser abdestilliert.

Man erhielt 678 g eines flüssigen Produkts mit einer Säurezahl von 7 mg KOH/g.

## 2. Stufe

678 g der Flüssigkeit der ersten Stufe wurden auf 60°C erwärmt, mit 240 g (0,256 mol) Triazincarbonsäure verrührt und auf 140 bis 150°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden wurden 138 g Wasser abdestilliert.

Die Endsäurezahl betrug 14 mg KOH/g.

Man erhielt 780 g eines klaren, mittelviskosen Produkts.

## Beispiel 11

130 g (1,238 mol) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol, 370 g (4,157 mol) 2-Amino-1-butanol, 174 g (0,497 mol) Sulfonamidocarbonsäure und 240 g (0,256 mol) Triazincarbonsäure wurden bei 145°C umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden wurden 143 g Wasser abdestilliert.

Man erhielt 771 g eines mittelviskosen, klaren, flüssigen Produkts mit einer Endsäurezahl von 25 mg KOH/g.

## Beispiel 12

130 g (1,238 mol) 2-(2'-Aminoethoxy)-ethanol, 370 g (4,157 mol) 2-Amino-1-butanol, 106 g (0,148 mol) Ethercarbonsäure und 240 g (0,256 mol) Triazincarbonsäure wurden bei 145°C umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 13 Stunden wurden 137 g Wasser abdestilliert.

Man erhielt 709 g eines klaren, mittelviskosen Produkts mit einer Endsäurezahl von 20 mg KOH/g.

## Vergleichsbeispiele 1 bis 3 und Beispiele 13 bis 19

Eine Reihe der so hergestellten Aminoester wurde mit Wasser, Spindelöl und weiteren, jeweils angegebenen Zusätzen sowie in einigen Beispielen mit Fungiziden zu Gemischen formuliert, die in einer Verdünnung mit Wasser von 1:20 bis 1:80 Kühlschmierstoffe ergeben.

Weiterhin wurden in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 Gemische ohne Biozide und in dem Vergleichsbeispiel 3 ein Gemisch mit einem Borsäurealkanolamin-Kondensationsprodukt als biozides Mittel formuliert.

Angaben in % beziehen sich im folgenden immer auf Gewichtsteile.

Die Angaben in der Spalte "Erl." beziehen sich auf die Erläuterungen der Tabelle 1. Sämtliche in der Tabelle 1 aufgeführten Chemikalien sind im Handel erhältlich.

## Tabelle 1: ERLÄUTERUNGEN

- 1 Tallöldestillat mit 25-30% Harz (Säurezahl 155-190)
- 2 a) Isononansäure  
b) 2,2-Dimethyl-octansäure
- 3 Spindelöl, Viskosität: 22 mm<sup>2</sup>/s bei 40°C
- 4 a) Umsetzungsprodukt von 1 mol Chloressigsäure mit einem Kondensationsprodukt von 1 mol eines technischen Oleylalkohols mit 10 mol Ethylenoxid (Ethercarbonsäure)  
b) Umsetzungsprodukt von 1 mol Chloressigsäure mit einem Kondensationsprodukt von 1 mol C<sub>9</sub>- bis C<sub>13</sub>-Oxoalkohole mit 3 mol Ethylenoxid und 2 mol Propylenoxid (Ethercarbonsäure)
- 5 a) technischer Oleylalkohol (ca. 90%-ig, Jodzahl ca. 95)  
b) 2-Hexyl-decanol
- 6 a) Kondensationsprodukt von 1 mol eines technischen Gemisches von Oleyl- und Cetylalkohol mit 5 mol Ethylenoxid  
b) Fettalkohol-polyglykolether (Emulsogen<sup>R</sup> LP)
- 7 a) Kondensationsprodukt von 40 Gewichtsteilen Diethanolamin mit 60 Gewichtsteilen Olein  
b) wie a) unter Zusatz von 20% Ethanolamin, bezogen auf die Gesamtmenge von Kondensationsprodukt und Ethanolamin
- 8 a) Diethylenglykol  
b) Butyldiglykol  
c) Butylglykol
- 9 a) Natriumpetroleumsulfonat mit einem Molekulargewicht von ca. 460  
b) Natriumalkylbenzolsulfonat mit einem Molekulargewicht von ca. 350
- 10 50 %-ige Kalilauge

- 11 Fungizides Gemisch aus
  - 10 % Natriumsalz des Pyrithions
  - 10 % N-(Cylohexyl-diazeniumdioxid)-Kalium-Hydrat in Form einer 30 %-igen wäßrigen Lösung
  - 10 % Propylenglykol
  - 70 % demineralisiertem Wasser
- 12 Kondensationsprodukt von 1 mol Borsäure mit 3 mol Ethanolamin
- 13 Arylsulfonamidocarbonsäure mit einem Molekulargewicht von ca. 350 (Hostacor<sup>R</sup> H flüssig; Säuregehalt ca. 90 %-ig, Rest Lösevermittler).

## Vergleichsbeispiel 1

7	%	Fettsäuren
2	%	Sulfonate
5	%	Fettsäurealkanolamide
2	%	Hilfsstoffe
1	%	Hilfsstoffe
83	%	Spindelöl

Erl.

1  
9b)  
7b)  
8a)  
10  
3

## Vergleichsbeispiel 2

8	%	Fettsäuren
17	%	Sulfonate
4	%	Fettsäurealkanolamide
3	%	Hilfsstoffe
2	%	Hilfsstoffe
36	%	Spindelöl
30	%	Wasser

Erl.

1  
9a)  
7a)  
8c)  
10  
3

## Vergleichsbeispiel 3

20	%	Borsäureprodukt
10	%	Fettsäuren
10	%	Fettsäurealkanolamide
10	%	Hilfsstoffe
20	%	Spindelöl
30	%	Wasser

Erl.

12  
1  
7a)  
8b)  
3

## Beispiel 13

Erl.

25	%	Beispiel 1	
31	%	Spindelöl	3
10	%	Fettsäuren	1
5	%	Fettsäuren	2b)
4	%	Ethercarbonsäuren	4b)
6	%	Fettalkohole	5a)
14	%	Wasser	
5	%	nichtionische Emulgatoren	6a)

## Beispiel 14

Erl.

25	%	Beispiel 2	
31	%	Spindelöl	3
10	%	Fettsäuren	1
5	%	Fettsäuren	2b)
4	%	Ethercarbonsäuren	4b)
6	%	Fettalkohole	5a)
5	%	nichtionische Emulgatoren	6a)
14	%	Wasser	

## Beispiel 15

Erl.

22	%	Beispiel 3	
11	%	Fettsäuren	2a)
17	%	Fettsäuren	1
6	%	Ethercarbonsäuren	4a)
9	%	Fettsäurealkanolamide	7a)
4	%	Fettalkohole	5a)
22	%	Spindelöl	3
8	%	Wasser	
1	%	Fungizide	11

## Beispiel 16

Erl.

21	%	Beispiel 5	1
21	%	Fettsäuren	2a)
11	%	Fettsäuren	4a)
7	%	Ethercarbonsäuren	5b)
5	%	Fettalkohole	3
20	%	Spindelöl	
13	%	Wasser	11
2	%	Fungizide	

## Beispiel 17

Erl.

25	%	Beispiel 7	3
31	%	Spindelöl	1
10	%	Fettsäuren	2a)
3	%	Fettsäuren	5a)
8	%	Fettalkohole	6a)
5	%	nichtionische Emulgatoren	4b)
4	%	Ethercarbonsäuren	11
1	%	Fungizide	
13	%	Wasser	

## Beispiel 18

Erl.

25	%	Beispiel 8	3
31	%	Spindelöl	1
10	%	Fettsäuren	2b)
5	%	Fettsäuren	4b)
4	%	Ethercarbonsäuren	5a)
6	%	Fettalkohole	6a)
5	%	nichtionische Emulgatoren	11
1	%	Fungizide	
13	%	Wasser	

## Beispiel 19

Erl.

19	%	Beispiel 10	
29	%	Fettsäuren	1
29	%	Spindelöl	3
5	%	Hilfsstoffe	8b)
3	%	nichtionische Emulgatoren	6b)
1	%	Fungizide	11
14	%	Wasser	

## Beispiel 20

Erl.

23	%	Beispiel 11	
28	%	Fettsäuren	1
25	%	Spindelöl	3
5	%	nichtionische Emulgatoren	6b)
2	%	Fettalkohole	5b)
2	%	Hilfsstoffe	8b)
1	%	Fungizide	11
14	%	Wasser	

## Beispiel 21

Erl.

23	%	Beispiel 12	
28	%	Fettsäuren	1
1	%	Fettalkohole	5a)
4	%	nichtionische Emulgatoren	6a)
4	%	Hilfsstoffe	8b)
1	%	Fungizide	11
27	%	Spindelöl	3
12	%	Wasser	

### Mikrobiologisches Testverfahren

Es wurde ein selbstentwickelter Impfzyklentest durchgeführt. Dazu wurden folgende Verdünnungen der Formulierungen der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 und der Beispiele 26 bis 42 mit Hamburger Stadtwasser angesetzt: 1,25 %, 2,5 % und 5,0 % (entspricht 1:80, 1:40 und 1:20).

Die Proben wurden mit einer konzentrierten Mischkeimflora mehrfach beimpft. Die Keimflora enthielt Bakterien, Hefen und Pilze aus laufenden Emulsionssystemen unterschiedlicher Herkunft. Ihre Gesamtkeimzahl betrug ca.  $10^7$  Keime/ml.

Die Menge an Mischkeimflora bei der Beimpfung der Proben entsprach der sechsfachen Menge, die nach DAB 9 (Deutsches Arzneibuch) vorgeschlagen wird. Es wurden je 100 ml Probe 6 ml Keimflora verwendet.

Die Proben wurden (in Anlehnung an K.H. Wallhäußer; Praxis der Sterilisation-Desinfektion-Konservierung-Keimidentifizierung, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1988) nach diesem Verfahren wiederholt beimpft (maximal 6 Beimpfungen), bis eine antimikrobielle Wirkung nicht mehr feststellbar war. Erfahrungsgemäß entsprach 1 Beimpfung 3 Impfzyklen nach der DAB-9/Wallhäuser-Methode.

Dieses Verfahren hat folgende Vorteile:

1. Es wird eine Mischkeimflora eingesetzt, wie sie in der Praxis vorkommt.
2. Die Proben werden mehrfach einer massiven Keimbelastung ausgesetzt.
3. Die Methode ist schnell und damit industriegerecht. Im

Vergleich zur herkömmlichen Methode, die oft mehrere Monate dauert, liegen die Ergebnisse in max. 8 Wochen vor, wenn sie nicht wiederholt werden müssen.

4. Aus den Ergebnissen lassen sich Rückschlüsse ziehen auf die Standzeiten der Gebrauchsemulsionen in den Zentralsystemen.

Die Einwirkzeit der Mikroorganismen auf die Proben betrug ca. 1 Woche. Nach dieser Zeit wurden die Proben auf je zwei Spezialnährböden ausgestrichen und bebrütet. Anschließend wurde unter dem Mikroskop die Kolonienzahl ermittelt und daraus die Keimzahl pro ml Probe bestimmt. Die Anzahl der Impfzyklen, nach denen ein erster Keimbefall zu beobachten ist, ist in Tabelle 2 gezeigt. Diese stellt ein Maß für die Wirksamkeit der Biozide in den jeweiligen Proben dar. Als besonders wirksam erwiesen sich die Formulierungen der Beispiele 13, 14, 15 bzw. 18 auf der Basis der Verbindungen der Beispiele 1, 2, 3 bzw. 8. Beispiel 14 zeigt sogar ohne Zusatz von Pyrithion oder dessen Derivaten eine fungizide Wirkung.

Tabelle 2: Mikrobiologische Ergebnisse

Verdünnung % Beispiel	1,25				2,5				5			
	B	H	P	IZ	B	H	P	IZ	B	H	P	IZ
Vergleichsbsp. 1									+++	++	0	3
Vergleichsbsp. 2									+++	++	0	3
Vergleichsbsp. 3									0	0	+++	18
13	+++	+++	0	3	+++	0	++	12	0	0	0	18
14	+++	++	0	9	++	++	0	12	+	0	0	18
15	++	++	0	3	++	++	0	12	0	0	0	18
16	+++	0	0	3	+++	0	+++	9	0	0	0	18
17	++	++	0	3	+	0	0	6	++	+	0	9
18	+++	++	0	6	0	0	0	18	0	0	0	18
19	+++	++	0	3	++	++	0	3	+	+	0	15

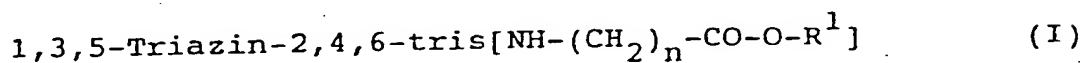
+++ = starker Befall - Keimzahl/ml  $> 10^4$   
 ++ = mittlerer Befall - Keimzahl/ml  $10^3-10^4$   
 + = schwacher Befall - Keimzahl/ml  $< 10^3$   
 0 = kein Befall

B = Bakterien  
 H = Hefen  
 P = Pilze

IZ = erster Keimbefall nach x Impfzyklen

## Patentansprüche

1. 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäureaminoester der allgemeinen Formel



in der

n eine Zahl im Bereich von 4 bis 11 bedeutet und

R<sup>1</sup> einen Rest eines Alkanolamins der allgemeinen Formel



in der

mindestens eine der Gruppen R<sup>2</sup>

a) eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,

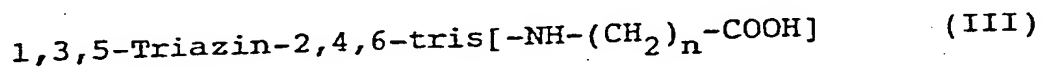
b) eine Hydroxyalkyl-oxyalkylengruppe mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen oder

c) eine Dihydroxyalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen

und, wenn weniger als drei der Gruppen R<sup>2</sup> die vorstehende Bedeutung aufweisen, die übrigen Gruppen R<sup>2</sup> Wasserstoff sind, oder eine der Gruppen R<sup>2</sup> die vorstehend genannten Bedeutungen aufweist sowie die zweite eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und die dritte Wasserstoff ist,

bedeutet.

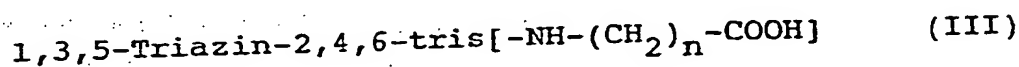
2. 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäureaminoester der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1, in der n die Zahl 5 bedeutet und  $R^1$  wie oben definiert ist.
3. 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäureaminoester der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 oder 2, in der n wie oben definiert und der Rest  $R^1$  ausschließlich von primären und sekundären Alkanolaminen der allgemeinen Formel II abgeleitet ist.
4. Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäureaminoester gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der n wie oben definiert ist, in an sich bekannter Weise mit Alkanolaminen der allgemeinen Formel II, in der  $R^2$  wie oben definiert ist, umsetzt.

5. Verfahren zur Herstellung eines bioziden bzw. biostatischen Gemisches von Monocarbonsäurealkanolamiden und 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäureaminoestern nach Anspruch 1 oder 2 sowie gegebenenfalls Alkanolammoniumsalzen der Monocarbonsäuren und/oder der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man

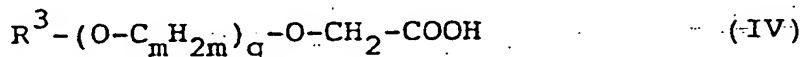
die Monocarbonsäuren und die 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der n wie oben definiert ist, mit den Alkanolaminen der allgemeinen Formel II, in der  $R^2$  wie oben definiert ist,

umsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man primäre Alkanolamine oder Gemische aus primären und sekundären Alkanolaminen der allgemeinen Formel II, in der  $R^2$  wie oben definiert ist, verwendet.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzungen bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 180°C, insbesondere 130 bis 180°C, durchführt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren 10 bis 50, insbesondere 10 bis 30, Mol der Alkanolamine und 0,5 bis 5 Mol der Monocarbonsäuren umsetzt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monocarbonsäuren geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 3 bis 22, insbesondere 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, verwendet, die in einer ersten Stufe mit den Alkanolaminen umgesetzt werden, gefolgt von einer Zugabe und Umsetzung der 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäuren in einer zweiten Stufe.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monocarbonsäuren Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der

$R^3$  eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen,

m die Zahl 2 und/oder 3 und

q eine Zahl im Bereich von 0 bis 20

bedeuten,

verwendet.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monocarbonsäuren Aryl-sulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel

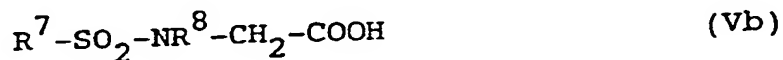


in der

$R^4$  Wasserstoff oder eine Methyl- oder Ethylgruppe oder mehrere,  $R^5$  Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, beta-Cyanoethyl- oder Hydroxymethylgruppe,  $R^6$  eine Alkylengruppe mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und Aryl einen Phenyl-, Naphthyl- oder Antracenyrest

bedeuten,

und/oder Alkylsulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der

$R^7$  eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $R^8$  Wasserstoff oder die Gruppe  $\text{-CH}_2\text{COOH}$

bedeuten,

verwendet.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man in dem Reaktionsgemisch gegebenenfalls enthaltenes überschüssiges Alkanolamin der allgemeinen Formel II zur Einstellung eines pH-Wertes im Bereich von 4,5 bis 9,5 mit Fettsäuren mit 3 bis 22, vorzugsweise 3 bis 11, Kohlenstoffatomen, Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel IV und/oder Aryl- bzw. Alkylsulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel Va bzw. Vb umsetzt.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Reaktionsgemisch nach der Umsetzung Fungizide zusetzt.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fungizide in einer Menge von 1 Gewichtsteil auf 10-100 Gewichtsteile der in dem bioziden bzw. biostatistischen Gemisch enthaltenen 1,3,5-Triazin-2,4,6-tris-alkylaminocarbonsäureaminoester der allgemeinen Formel I, in der  $R^1$  und n wie oben definiert sind, zusetzt.
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fungizide Pyrethrin oder Derivate desselben und/oder N-Alkyl-diazoniumdioxidsalze verwendet.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP 92/02249

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>5</sup>: C 07 D 251/70; A 01 N 43/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>5</sup>: C 07 D; A 01 N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 262 086 (CIBA-GEIGY AG) 30 March 1988 cited in the application see the whole document	1
A	EP, A, 0 046 139 (CIBA-GEIGY AG) 17 February 1982 cited in the application see claim 1; examples 1,2	1,3
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 60, No: 4, 17 February 1964, Columbus, Ohio, US; abstract No: 4145e, H. NESTLER ET AL. 'Preparation of N-(1,3,5-triazinyl) amino acid derivatives.' column 4145 *CAS RN 80584-91-4; 103479-85-2* see abstract & JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE vol 23, No: 3-4, 1963, LEIPZIG pages 173 - 185 cited in the application	1,3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 1992 (30.11.92)

Date of mailing of the international search report

21 December 1992 (21.12.92)

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 92/02249

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS. REGISTRY HANDBOOK - NUMBER SECTION. 1982, COLUMBUS, US page 156 *CAS RN 80584-92-5*	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9202249  
SA 65593


In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 30/11/92.  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30/11/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0262086	30-03-88	CA-A- 1300868	19-05-92
		DE-A- 3775685	13-02-92
		JP-A- 63086881	18-04-88
		US-A- 4877552	31-10-89
EP-A-0046139	17-02-82	CA-A- 1161632	07-02-84
		JP-B- 1028107	01-06-89
		JP-A- 57054278	31-03-82
		US-A- 4402907	06-09-83

EPO FORM P473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C07D251/70; A01N43/68		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
, Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C07D ; A01N	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>		
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	EP,A,0 262 086 (CIBA-GEIGY AG) 30. März 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	EP,A,0 046 139 (CIBA-GEIGY AG) 17. Februar 1982 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Beispiele 1,2 ---	1,3
-/--		
<p><sup>9</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup> :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
30. NOVEMBER 1992		21.12.92
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		P. BOSMA 

## III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 60, no. 4, 17. Februar 1964, Columbus, Ohio, US; abstract no. 4145e, H. NESTLER ET AL. 'Preparation of N-(1,3,5-triazinyl)amino acid derivatives.' Spalte 4145 ; *CAS RN 80584-91-4; 103479-85-2* siehe Zusammenfassung &amp; JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE Bd. 23, Nr. 3-4, 1963, LEIPZIG Seiten 173 - 185 in der Anmeldung erwähnt</p> <p>---</p>	1,3
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS. REGISTRY HANDBOOK - NUMBER SECTION. 1982, COLUMBUS US Seite 156 *CAS RN 80584-92-5*</p> <p>-----</p>	1

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9202249  
SA 65593

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 30/11/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0262086	30-03-88	CA-A- 1300868	19-05-92
		DE-A- 3775685	13-02-92
		JP-A- 63086881	18-04-88
		US-A- 4877552	31-10-89
EP-A-0046139	17-02-82	CA-A- 1161632	07-02-84
		JP-B- 1028107	01-06-89
		JP-A- 57054278	31-03-82
		US-A- 4402907	06-09-83

EPO FORM P007

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**